

特開平7-253674

(43) 公開日 平成7年(1995)10月3日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/11 7/076	5 0 3			
H 01 L 21/027				
		H 01 L 21/30	5 7 4	
(21) 出願番号	特願平6-69050			
(22) 公開日	平成6年(1994)3月14日			
		審査請求 未請求	請求項の版 5 F D (全 8 頁)	
(71) 出願人	000002060			
	信越化学工業株式会社			
(72) 発明者	東京都千代田区大手町二丁目6番1号			
	竹村 勘也			
(72) 発明者	新潟県中頸城郡頸城村大字西堀島28-1			
	石原 俊廣			
(72) 発明者	新潟県中頸城郡頸城村大字西堀島28-1			
	信越化学工業株式会社 合成技術研究所内			
(72) 発明者	新潟県中頸城郡頸城村大字西堀島28-1			
	信越化学工業株式会社 合成技術研究所内			
(74) 代理人	弁理士 小島 健司			
	最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 反射防止膜材料

(57) 【要約】

【構成】 基板上に形成したフォトレジスト層上に形成され、露光後に溶剤で除去される透明な反射防止膜を形成する反射防止膜材料において、炭化水素系の有機溶剤に可溶なフッ素系樹脂を主成分とすることを特徴とする反射防止膜材料。

【効果】 本発明の反射防止膜材料は、入射光の損失無しにレジスト層表面での反射光を低減し、かつレジスト層での光多量干渉によるパターン寸法の変動量を低減する。反射防止膜を形成する材料として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成したフォトレジスト層上に形成され、露光後に溶剤で除去される透明な反射防止膜を形成する反射防止膜材料において、炭化水素系の有機溶剤に可溶なフッ素系樹脂を主成分とすることを特徴とする反射防止膜材料。



... (1)

(式中、R¹は脂肪族もしくは芳香族の非置換又は置換の1価炭化水素基を表わし、R²は2価の有機基を表わし、R³は炭素原子数4〜20のパーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルキルエーテル基を表わす。)

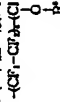
【請求項3】 フッ素系樹脂が、下記一般式(2)で示す



... (2)

(式中、R⁴は2価の有機基を表わし、R⁵は炭素原子数4〜20のパーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルキルエーテル基を表わし、R⁶はメチル基もしくは水素原子を表わす。)

【請求項4】 フッ素系樹脂が、下記一般式(3)で示す



... (3)

(式中、a/(a+b)=0.1〜0.9、R¹は置換もしくは非置換芳香族基又は炭素数1〜20のアルキル基を表わす。)

【請求項5】 有機溶剤が、溶解度パラメーター9.5以下のものである請求項1乃至4のいずれか1項記載の反射防止膜材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体集積回路の製造などにおいて、特にフォトリソグラフィのパターン形成時に使用されるフォトレジストにおいて、フォトレジスト層内で照射光と基板からの反射光が干渉するために生じるパターン寸法精度の低下を防ぎ、微細加工を可能にし得る反射防止膜材料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、現在汎用技術として用いられている露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。g線(436nm)もしくはi線(365nm)を光源とする露光では、おおよそ0.5μmのパターンルールが限界とされており、これ

* 【請求項2】 フッ素系樹脂が、下記一般式(1)で示される置換フッ素性シロキサン単位を少なくとも含有するポリシロキサンであり、屈折率が0.33nmの波長光で1.45以下であることを特徴とする請求項1記載の反射防止膜材料。

【化1】

10※される置換フッ素性アルキル単位を有した共重合体であり、屈折率が0.33nmの波長光で1.45以下であることを特徴とする請求項1記載の反射防止膜材料。

【化2】

* されるパーフルオロエチレン-ビニルエーテル共重合体であり、屈折率が0.33nmの波長光で1.45以下であることを特徴とする請求項1記載の反射防止膜材料。

【化3】

を用いて作製したLSIの集積度は、16MビットDRAM相当までとなる。しかし、LSIの製作はすでにこの段階までであり、更なる微細化技術の開発が急務となっている。

【0003】 このような背景により、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィが有望視されている。遠紫外線リソグラフィは、0.3〜0.4μmの加工も可能であり、光吸収の小さいレジストを用いた場合、基板に対して垂直に近い角度を有したパターン形成が可能になる。また、一括にパターン転写することができ、電子線リソグラフィよりもスループットの点で有利である。近年、遠紫外線の光源として高輝度のKrFエキシマレーザを利用する技術が注目されている。

【0004】 ところが、遠紫外線光、特にKrFエキシマレーザのような単色光を用いると、基板材料のシリコンもしくはその他の材料で反射率が非常に高いため、透明性の高いフォトレジストの場合、入射光と基板からの反射光の干渉作用が生じる。この干渉作用が、レジストの膜厚に対してパターン寸法を変動させるため、パターン寸法の精度を低下させてしまう。特に基板に凸凹がある場合、段差部分でレジストの膜厚が大きく変わるので光の

干渉の影響を受け、レジストの寸法精度が低下してしま
い、このことにより正確なサイズにパターン加工できな
くなる。さらに、合わせ精度のためのライメントワー
クの寸法精度も低下し、合わせ精度の低下につながるこ
いった問題も生じる。

【0005】そこで、基板表面の凹凸によって生じる上
記問題点を解決したパターン形成法として、多層レジス
ト法（特開昭51-10775号公報等）、ARC（レ
ジスト下層に形成した反反射膜）法（特開昭59-9
3448号公報）、ARCOR（レジスト上層に形成し
た反反射膜）法（特開昭62-02520、0252
1号公報）などが提案されている。

【0006】しかし、多層レジスト法は、レジスト層を
2層又は3層形成した後、パターニングを行うことによ
ってプロセスとなるレジストパターンを形成する方法であ
るので工程数が多く、このため生産性が悪く、また中間
層からの光反射によって寸法精度が低下するという問題
点がある。

【0007】また、ARC法は、レジスト層の下側に形
成した反反射膜をエッチングする方法であるため、寸
法精度の低下が大きく、エッチング工程が増えるため生
産性が悪くなるという問題がある。

【0008】これに対し、ARCOR法は、レジスト層
の上側に反反射膜を形成し、露光後剥離する工程を含
む方法であり、簡便かつ微細で、寸法精度及び合わせ精
度が高いレジストパターンを形成することができる方法
である。

【0009】特開昭62-02520号公報の場合で
は、反反射膜としてベニフルオロアルキルポリエーテ
ル、パーフルオロアルキルアミン等のパーフルオロアル
キル化合物などの低屈折率を有する材料を用いることに
よって、レジスト層-反反射膜界面における反射光を
大幅に低減させ、このことによりレジスト層のバタ
ーン寸法の変動量をレジスト厚層に比 $\sim 1/3$ に抑えるも
のである。

【0010】しかしながら、上記パーフルオロアルキル
化合物は、有機溶剤に対する溶解性が低いことから露布
膜厚を制御するためにフロン等のフッ素系の希釈液で希
釈して用い、かつ上記パーフルオロアルキル化合物から
なる反反射膜の除去剤として市販フロン等を用いてい*40

（式中、R¹は脂肪族もしくは芳香族の非置換又は置換
の1価炭化水素基を表わし、R²は2価の有機基を表わ
し、R³は炭素原子数4～20のパーフルオロアルキル
基もしくはパーフルオロアルキルエーテル基を表わ



（式中、R¹は2価の有機基を表わし、R²は炭素原子数
4～20のパーフルオロアルキル基もしくはパーフルオ
ロアルキルエーテル基を表わし、R³はメチル基とし*
41

（式中、n/(n+b)=0.1～0.9、R⁴は置換
もしくは非置換芳香族基又は炭素数1～20のアルキル
基を表わす。）

【0018】即ち、上記式(1)で示される側鎖フッ素
変性シロキサン構造を有したポリシロキサンを反反射防
膜層として用いるため膜形成をした場合、低屈折率（屈
折率：約1.40）となり、また、上記式(2)で示さ
れる側鎖フッ素変性アルキルアクリル構造を有した共置
合体、上記式(3)で示されるパーフルオロエチレンー
ニルエーテル共置合体を同時に膜形成した場合、低屈
折率（それぞれ、屈折率：約1.44）であって、これ
ら樹脂をレジスト層の上層としたとき、光の反射率を大
幅に低減させることができるのでレジスト層の寸法精度を
向上させることができ、かつレジスト層での光多量干渉
によるパターン寸法の変動量をレジスト厚層に比 $\sim 1/2$
に抑えることができる。しかも、上記式(1)、
(2)、(3)のフッ素系樹脂は、フロン以外のトルエ
ン、キシレン、ヘキサン、オクタン、デカリンといった※

（式中、R¹は脂肪族もしくは芳香族の非置換又は置換
の1価炭化水素基を表わし、R²は2価の有機基を表わ
し、R³は炭素原子数4～20のパーフルオロアルキル
基もしくはパーフルオロアルキルエーテル基を表わ
す。）

【0022】R¹は脂肪族もしくは芳香族の非置換又は
置換の1価炭化水素基から選ばれるが、炭素数1～12*
42

（式中、R¹及びR²は、脂肪族不飽和結合を有しない2
価の有機基である。）特に、好適な基は、 $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$
 $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ 、 ---O---C---
 $\text{H}_2\text{---}$ 、 $\text{---COO---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ である。
【0024】R³は、パーフルオロアルキル基又はパー
フルオロアルキルエーテル基であり、このパーフルオロ
アルキル基としては、 $\text{---C}_6\text{F}_{13}\text{---}$ （式中、pは4～2

*は炭素原子を表わす。）
【0017】
【化6】
... (3)

※比較的低屈折率の低屈折率に容易に溶解するため、反反射防
膜形成が容易に行なえ、かつ反反射膜の除去に際しても
前述の溶剤を用いて容易に完全に行えること、さらにレ
ジスト-反反射膜界面でのインターミキシングを起
すことがなく、プロセス工程も問題なく、膜厚に安全で
あることを知見し、本発明をなすに至ったものである。
【0019】以下、本発明につき更に詳しく説明する。
本発明は、基板の上に形成されたフォトレジスト層上に形成
され、露光後に所定で除去される透明な反反射膜を形成
する反反射膜材料において、炭化水素系の有機溶剤
に可溶なフッ素系樹脂を主成分とする反反射膜材料を
提供すること。

【0020】ここで、上記フッ素系樹脂としては、下記
一般式(1)で示される側鎖フッ素変性シロキサン単位
を含有するポリシロキサンが好適に用いられる。
【0021】
【化7】
... (1)

*のもの、特に1～8のもの、具体的にはメチル基、フェ
ニル基などが好ましい。
【0023】R⁴はケイ素原子と含フッ素有機基R⁵との
間に存在する2価の基であり、例えば脂肪族不飽和結合
を有しない2価の炭化水素基あるいは下記一般式(4)
で示されるエーテル結合を有する2価の有機基である。
この場合、炭素数は1～12、特に1～8が好ましい。
... (4)

0の炭素数である）で表わされるものが明示され、好適に
は $\text{---C}_6\text{F}_5\text{---}$ 、 $\text{---C}_6\text{F}_{11}\text{---}$ 、 $\text{---C}_6\text{F}_5\text{---}$ 等である。パーフ
ルオロアルキルエーテル基としては、特に炭素原子数6
～20のものが明示され、好適には下記のもの*43が示
れる。
【0025】
【化8】

11

い、
【0051】（実施例1）反射防止膜材料として、メチルヘキサデカフルオロシロキシ（9.6、3モル%）コポリマーの両面フッ素化シリコン樹脂の3、5%キシレン溶液を用い、図1に示すソグラーフイー工程に従ってレジストパターンを形成した。

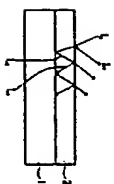
【0052】まず、タイタニウム等からなる基板1にTHMR-1P2000（東京応化工業（株）社製、ボジ型レジスト）をレジコート後ブリーク（90℃、90秒）を行ってレジスト層2を形成し（図1

（a））、次にレジスト層2の上に上記反射防止膜材料をレジコートして反射防止層3を膜厚630Åもしくは1890Åで形成し（図1（b））、斜小投影法によりA部分に選択的に35nmの紫外線4を露光した（図1（c））、その後、反射防止層3をキシレンを用いて除去し、アルカリ現像液を用いて現像を行い、レジストパターン5を形成した（図1（d））。得られたレジストパターンは、フォトレジストとの界面においてイソントラフイーでは約±1、000Åあった寸法バラツキを約±500Åまで低減することができた。

【0053】（実施例2）反射防止膜材料として、メチルヘキサデカフルオロシロキシ（3、7モル%）/ジメチルシロキシ（9.6、3モル%）コポリマーの両面フッ素化シリコン樹脂の3、5%キシレン溶液を用い、図1に示すソグラーフイー工程に従ってレジストパターンを形成した。

【0054】まず、タイタニウム等からなる基板1に化学増幅型ボジ型レジストをレジコート後ブリーク（100℃、120秒）を行ってレジスト層2を形成し（図1（a））、次にレジスト層2の上に上記反射防止膜材料をレジコートして反射防止層3を膜厚430Åもしくは1290Åで形成し（図1（b））、斜小投影法によりA部分に選択的に248nmのKrFエキシマレーザ4を露光した（図1（c））、その後、反射防止層3をキシレンを用いて除去し、アルカリ現像液を用いて現像を行い、レジストパターン5を形成した（図1（d））。得られたレジストパターンは、フォトレジストとの界面においてイソントラフイーを約±500Åまで低減することができた。

【図2】



12

く、フォトレジストと増幅ソグラーフイーでは約±1、000Åあった寸法バラツキを約±500Åまで低減することができた。

【0055】（実施例3、4）反射防止膜材料として、メチルヘキサデカフルオロエチンシロキシ（9.6、3モル%）/ジメチルシロキシ（3、5モル%）コポリマーの両面フッ素化シリコン樹脂の3、5%キシレン溶液を用い、実施例1及び2と同様にレジストパターンを形成したところ、同様な結果が得られた。

【0056】（実施例5、6）反射防止膜材料として、ヘキサデカフルオロシロキシ（41モル%）/アルキルアクリレート（59モル%）コポリマーの両面フッ素化アルキルアクリル樹脂の3.0、0%キシレン溶液を用い、実施例1及び2と同様にレジストパターンを形成したところ、同様な結果が得られた。

【0057】（実施例7、8）反射防止膜材料として、ペンタフルオロエチンシロキシ（58モル%）/アルキルアクリレート（42モル%）/アルキルアクリレート（58モル%）コポリマーの両面フッ素化アルキルアクリル樹脂の3.0、0%キシレン溶液を用い、実施例1及び2と同様にレジストパターンを形成したところ、同様な結果が得られた。

【0058】（実施例9、10）反射防止膜材料として、パーフルオロエチレンビニルエーテルのフッ素系樹脂（フッ素含有率200c（旭硝子（株）社製）の3.0%キシレン溶液を用い、実施例1及び2と同様にレジストパターンを形成したところ、同様な結果が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の反射防止材料を用いたソグラーフイー工程を説明する断面図である。

【図2】反射防止膜を形成しないレジスト層の光散乱状態を説明する断面図である。

【図3】本発明の反射防止材料を用いたレジスト層の光散乱状態を説明する断面図である。

【符号の説明】

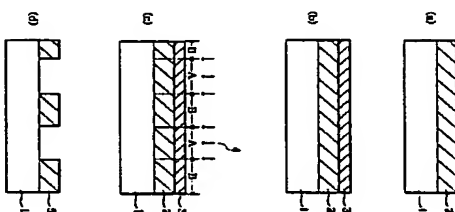
- 1 基板
- 2 フォトリソグラーフ
- 3 反射防止膜

【図3】



(8)

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 丸山 和政

群馬県中野市御前町大字西堀馬場28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 木下 博文

群馬県水戸市大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72) 発明者 山口 浩一

群馬県利根郡荒井町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内